

CARBON MONOXIDE SELECTIVE OXIDATION CATALYST AND SELECTIVE REMOVAL METHOD FOR CARBON MONOXIDE

Patent number: JP2001224965
Publication date: 2001-08-21
Inventor: NOJIMA SHIGERU; YASUTAKE SATONOBU
Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD
Classification:
- **International:** B01J23/89; B01J23/63; B01J29/068; B01J29/12; B01J29/22; C01B3/32; H01M8/06; H01M8/10
- **European:**
Application number: JP20000039590 20000217
Priority number(s):

Abstract of JP2001224965

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon monoxide selective oxidation catalyst which is capable of selectively oxidizing the CO in a gaseous mixture containing H₂ and CO and has the excellent selective oxidability thereof.

SOLUTION: The carbon monoxide selective oxidation catalyst for giving rise to the selective oxidation reaction of CO in the gaseous mixture containing the H₂, the CO and CO₂, which is the oxidizing agent, contains an alloy containing at least one kind of the element selected from Ru, Rh, Ir, Cr, Co, Ni, Cu, Fe and Sn and Pt or an alloy containing at least one kind of the element selected from Rh, Pd, Ir, Cr, Co, Ni, Cu, Fe and Sn and Ru.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-224965
(P2001-224965A)

(43) 公開日 平成13年 8月21日 (2001. 8. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/89		B 0 1 J 23/89	M 4 G 0 4 0
23/63		29/068	M 4 G 0 6 9
29/068		29/12	M 5 H 0 2 6
29/12		29/22	M 5 H 0 2 7
29/22		C 0 1 B 3/32	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-39590(P2000-39590)

(22) 出願日 平成12年 2月17日 (2000. 2. 17)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 野島 繁

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 安武 聡信

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外 5 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素選択酸化触媒及び一酸化炭素の選択除去方法

(57) 【要約】

【課題】 H_2 及び CO を含む混合ガス中の CO を選択酸化することができ、その選択酸化性に優れた一酸化炭素選択酸化触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】 H_2 、 CO 及び酸化剤である O_2 を含む混合ガスにおいて CO の選択酸化反応を生じさせるための一酸化炭素選択酸化触媒であって、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ir 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Fe 及び Sn から選ばれる少なくとも 1 種類の元素と Pt とを含有する合金か、もしくは Rh 、 Pd 、 Ir 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Fe 及び Sn から選ばれる少なくとも 1 種類の元素と Ru とを含有する合金を活性種として含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 H_2 、CO及び酸化剤である O_2 を含む混合ガスにおいてCOの選択酸化反応を生じさせるための一酸化炭素選択酸化触媒であって、

Ru、Rh、Pd、Ir、Cr、Co、Ni、Cu、Fe及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素とPtとを含有する合金か、もしくはRh、Pd、Ir、Cr、Co、Ni、Cu、Fe及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素とRuとを含有する合金を活性種として含むことを特徴とする一酸化炭素選択酸化触媒。



但し、Rはアルカリ金属及びHから選ばれる少なくとも1種類の元素、MはVIII族元素、希土類元素、Ti、V、Cr、Nb、Sb及びGaから選ばれる少なくとも1種類の元素、NはMg、Ca、Sr及びBaから選ばれる少なくとも1種類の元素、モル比a、b、c及びyは $0 \leq a$ 、 $0 \leq b \leq 20$ 、 $a+c=1$ 及び $11 \leq y \leq 3000$ を示す。

【請求項3】 H_2 、CO及び酸化剤である O_2 を含む混合ガス中のCOを一酸化炭素選択酸化触媒によって選択的に酸化して除去すると共に、前記一酸化炭素選択酸化触媒は、Ru、Rh、Pd、Ir、Cr、Co、Ni、Cu、Fe及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素とPtとを含有する合金か、もしくはRh、Pd、Ir、Cr、Co、Ni、Cu、Fe及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素とRuとを含有する合金を活性種として含むことを特徴とする一酸化炭素の選択除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一酸化炭素選択酸化触媒及び一酸化炭素の選択除去方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池は低公害で、さらに熱効率が高いため、自動車用電源や分散電源等の幅広い分野で動力源としての適用が期待されている。この固体高分子型燃料電池の電極には主に白金触媒が用いられる。白金触媒は、一酸化炭素(CO)によって被毒されやすいので、水素を主成分とする燃料ガス中からCOを極力除去する必要がある。

【0003】この燃料ガスの製造方法を説明する。まず、メタノール等の燃料を水蒸気改質反応や部分酸化反応などにより改質して水素を生成させ、この改質反応で副生するCOをCOシフト反応(反応式： $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$)により除去する。COシフト反応のみでは化学平衡上の制約からCOの削減に限度がある。このため、COシフト反応に加え、CO濃度を固体高分子型燃料電池が被毒しない50ppm以下にまで低減するための方法を採用する必要がある。参考までにCOシフト

【請求項2】 前記活性種が担持される担体は、脱水された状態において下記(1)式で表される組成を有し、かつCuK α 線を用いる粉末X線回折において格子面間隔 $3.65 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $3.75 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $3.85 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $10.0 \pm 0.3 \text{ \AA}$ 及び $11.2 \pm 0.3 \text{ \AA}$ に最強ピークから第5位までのピークが現れる結晶性シリケート、Y型ゼオライト、A型ゼオライト、モルデナイト、 γ 型アルミナ及びアナターゼ型チタニアよりなる群から選ばれる少なくとも1種類からなることを特徴とする請求項1記載の一酸化炭素選択酸化触媒。

反応後のガスの成分の一例(メタノールを燃料とする)を挙げると、 H_2 が40~60%、 CO_2 が約10%、 H_2O が約20%及びCOが約0.5%となる。仮に、COシフト反応後のガス中に酸素を添加してCOを選択酸化することができれば、COを除去する種々の方法のうちで最も効率的で安価な方法となろう。

【0004】しかしながら、従来の燃焼触媒によると、前記原料ガスに添加された酸素は水素のみと反応し、つまり原料ガス中の主成分である水素の方が燃焼するため、COは残存したままとなる。従って、COの選択酸化を実現するために、水素の燃焼を抑制し、かつCOの燃焼を促進する触媒が待ち望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、 H_2 及びCOを含む混合ガス中のCOを選択酸化することができ、その選択酸化性に優れた一酸化炭素選択酸化触媒を提供することである。

【0006】本発明の目的は、 H_2 及びCOを含む混合ガスからCOを選択的に酸化して除去することができ、その選択酸化性が向上された一酸化炭素の選択除去方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係る一酸化炭素選択酸化触媒は、 H_2 、CO及び酸化剤である O_2 を含む混合ガスにおいてCOの選択酸化反応を生じさせるための一酸化炭素選択酸化触媒であって、Ru、Rh、Pd、Ir、Cr、Co、Ni、Cu、Fe及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素とPtとを含有する合金か、もしくはRh、Pd、Ir、Cr、Co、Ni、Cu、Fe及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素とRuとを含有する合金を活性種として含むことを特徴とするものである。

【0008】本発明に係る一酸化炭素の選択除去方法は、 H_2 、CO及び酸化剤である O_2 を含む混合ガス中のCOを一酸化炭素選択酸化触媒によって選択的に酸化して除去すると共に、前記一酸化炭素選択酸化触媒は、Ru、Rh、Pd、Ir、Cr、Co、Ni、Cu、Fe及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素とPtとを含有する合金か、もしくはRh、Pd、Ir、Cr、

Co、Ni、Cu、Fe及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素とRuとを含有する合金を活性種として含むことを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】まず、本発明に係る一酸化炭素選択酸化触媒について説明する。

【0010】この一酸化炭素選択酸化触媒は、 H_2 、CO及び酸化剤である O_2 を含む混合ガスにおいてCOを選択的に酸化させると共に、Ru、Rh、Pd、Ir、Cr、Co、Ni、Cu、Fe及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素（以下、 α_1 と称す）とPtとを含有する合金（以下、Pt系合金と称す）か、もしくはRh、Pd、Ir、Cr、Co、Ni、Cu、Fe及びSnから選ばれる少なくとも1種類の元素（以下、 α_2 と称す）とRuとを含有する合金（以下、Ru系合金と称す）を活性種として含むことを特徴とするものである。

【0011】前記Pt系合金において、Ptと α_1 との原子比（Pt： α_1 ）は、10：90～90：10の範囲内にすることが好ましい。原子比（Pt： α_1 ）が前

$$(1 \pm 0.8) R_2O \cdot [aM_2O_3 \cdot bNO \cdot cAl_2O_3] \cdot ySiO_2 \quad (1)$$

但し、Rはアルカリ金属及びHから選ばれる少なくとも1種類の元素、MはVIII族元素、希土類元素、Ti、V、Cr、Nb、Sb及びGaから選ばれる少なくとも一種の元素、NはMg、Ca、Sr及びBaから選ばれる少なくとも一種の元素、モル比a、b、c及びyは $0 \leq a$ 、 $0 \leq b \leq 20$ 、 $a+c=1$ 及び $11 \leq y \leq 300$ を示す。

【0015】前記結晶性シリケートにおいて、CuK α 線を用いる粉末X線回折で前述した5つの格子面間隔にピークを示さなかったり、あるいは示したとしても最強ピークから第5位までのピークでなかったりすると、一酸化炭素選択酸化性が低下する。前記結晶性シリケートは、CuK α 線を用いる粉末X線回折において前述した5つの格子面間隔に最強ピークから第5位までのピークを示すと共に、格子面間隔 $3.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $3.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $4.25 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $5.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$ 、 $6.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ 及び $6.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ に第6位以降のピークを示すことが好ましい。さらに好ましいのは、これらピークに併せて格子面間隔 $3.05 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $4.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $5.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$ 及び $6.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$ にピークを示すものである。

【0016】本発明に係る一酸化炭素選択酸化触媒は、例えば、担体に合金コロイド溶液を含浸法で担持させることにより作製される。

【0017】次いで、本発明に係る一酸化炭素選択酸化触媒が用いられる一酸化炭素の選択除去方法を説明する。

【0018】この方法は、 H_2 、CO及び酸化剤である O_2 を含む混合ガスから前述した一酸化炭素選択酸化触

媒範囲を外れると、高い一酸化炭素選択酸化性を得られなくなる恐れがある。原子比（Pt： α_1 ）のより好ましい範囲は、30：70～70：30である。

【0012】前記Ru系合金において、Ruと α_2 との原子比（Ru： α_2 ）は、10：90～90：10の範囲内にすることが好ましい。原子比（Ru： α_2 ）が前記範囲を外れると、高い一酸化炭素選択酸化性を得られなくなる恐れがある。原子比（Ru： α_2 ）のより好ましい範囲は、30：70～70：30である。

【0013】前記活性種が担持される担体には、例えば、脱水された状態において下記(1)式で表される組成を有し、かつCuK α 線を用いる粉末X線回折において格子面間隔 $3.65 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $3.75 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $3.85 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 、 $10.0 \pm 0.3 \text{ \AA}$ 及び $11.2 \pm 0.3 \text{ \AA}$ に最強ピークから第5位までのピークが現れる結晶性シリケート、Y型ゼオライト、A型ゼオライト、モルデナイト、 γ 型アルミナ及びアナターゼ型チタニアよりなる群から選ばれる1種類以上を用いることができる。中でも、結晶性シリケートが好ましい。

【0014】

媒によってCOを選択的に酸化させることによりCOの除去を行うことを特徴とするものである。

【0019】前記混合ガス中の O_2 は、COを酸化させるためのものであるため、最初から H_2 及びCOと共に存在している必要はない。本発明に係る方法は、 H_2 及びCOを含むガスに O_2 含有ガスを導入した後、前記一酸化炭素選択酸化触媒によるCOの選択酸化を行うことを包含する。 O_2 含有ガスとしては、例えば、 O_2 ガス単独、 O_2 ガスと不活性ガスの混合ガス、空気等を用いることができる。

【0020】前記混合ガス中の O_2 ガスのモル量は、前記混合ガス中のCOガスモル量の0.5～5倍に相当することが好ましい。これは次のような理由によるものである。 O_2 ガスモル量を0.5倍相当未満にすると、高い一酸化炭素除去率を得られなくなる恐れがある。一方、 O_2 ガスモル量が5倍を越えると、COの燃焼反応（COの酸化反応）が急激に生じるため、燃焼熱で触媒温度が大幅に上昇する恐れがあり、触媒の一酸化炭素選択酸化性が低下する恐れがある。より好ましい範囲は、0.5～3倍である。

【0021】前記混合ガス中のCO濃度は、4%以下であることが好ましい。CO濃度が4%を越えると、COの燃焼反応により生じる燃焼熱で触媒温度が大幅に上昇する恐れがあり、触媒の一酸化炭素選択酸化性が低下する恐れがある。

【0022】前記一酸化炭素選択酸化触媒を反応管に充填し、前記反応管に前記混合ガスを流通させて前記COの選択酸化を行う際、前記反応管入口の触媒温度を50～250℃の範囲にすることが好ましい。反応管入口の

触媒温度が前記範囲を外れると、触媒の一酸化炭素選択酸化性が低下するため、高い一酸化炭素除去率を得られなくなる恐れがあるばかりか、処理がなされたガス中の水素含有率が低下する恐れがある。さらに好ましい範囲は、60～240℃である。

【0023】以上詳述した本発明に係る一酸化炭素選択酸化触媒は、 H_2 、CO及び酸化剤である O_2 を含む混合ガスにおいてCOの選択酸化反応を生じさせるための一酸化炭素選択酸化触媒であって、前記Pt系合金か、もしくは前記Ru系合金を活性種として含む。このような触媒は、混合ガスの主成分が H_2 である場合にも広範囲の温度域にて水素の吸着を抑制することができ、かつ一酸化炭素の吸着を促すことができるため、一酸化炭素選択酸化性を向上することができる。従って、混合ガス中のCOを前記一酸化炭素選択酸化触媒によって選択酸化させることにより除去すると、ガス中の水素量を減少させることなく、一酸化炭素除去率を向上することができる。ここで、一酸化炭素の酸化反応を下記(A)式に示す。

【0024】 $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ …(A)
本発明に係る一酸化炭素選択酸化触媒は、例えば、固体高分子型燃料電池用燃料ガスのような水素を主成分とするガスの精製に適用することができる。

【0025】すなわち、前記燃料ガスを得るには、まずメタノール、ガソリンもしくはメタン等の燃料からリフォーマ（例えば水蒸気改質反応や、部分酸化反応等）により水素を製造する。リフォーマガス中には、目的物質である H_2 の他に、 CO_2 と、 H_2O と、副反応で生成したCOとが含まれている。このCOの除去を二段階に分けて行う。まず、COシフト反応等によってCO濃度を所望の値に低下させる。次いで、このガスに酸素含有ガスを供給すると共に、前述した一酸化炭素選択酸化触媒を導入すると、下記(a)～(c)式に示す副反応が生じるものの、下記(A)式が優先的に生じるため、水素含有率が高く、COが目的とする濃度まで除去された（例えば50ppm以下）固体高分子型燃料電池用燃料ガスを得ることができる。

【0026】 $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ …(A)
 $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ …(副反応a)
 $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ …(副反応b)
 $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ …(副反応c)

また、本発明に係る一酸化炭素選択酸化触媒において、前記活性種を担持させる担体として前記結晶性シリケートを用いることによって、一酸化炭素選択酸化性をより高くすることができると共に、 H_2 、CO、 CH_3OH 及び酸化剤である O_2 ガスを含む混合ガスにおいて一酸化炭素とメタノールの双方を選択的に酸化させることができる。ここで、一酸化炭素の酸化反応を下記(A)式に、メタノールの酸化反応を下記(B)式に示す。

【0027】 $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ …(A)

$CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ …(B)

前記結晶性シリケートは、疎水性を有するために共存水分の影響を受け難く、また強い電荷密度分布を持ち、さらにCO及び CH_3OH の吸着に最適な径が約6Åの細孔を有するため、極性物質であるCO及び CH_3OH の選択吸着を促すことができる。その結果、一酸化炭素選択酸化性及びメタノール選択酸化性の双方を向上することができる。

【0028】このような結晶性シリケートを含む触媒を、メタノールを原料とする固体高分子型燃料電池用燃料ガスの精製に使用すると、前記燃料ガスの品質をより改善することができる。水素製造のための燃料としてメタノールを使用すると、得られた改質ガス中に目的物質である水素と、副反応で生成する一酸化炭素の他に、未反応のメタノールが含まれていることがある。このメタノールは、燃料電池の電極に含まれる白金触媒により分解されて被毒物質である一酸化炭素を生成する恐れがある。前記改質ガスに酸素含有ガスを添加し、前記改質ガス中のCOと CH_3OH を前記触媒により選択酸化させて除去することによって、水素含有率が高く、かつCO及び CH_3OH の濃度が低い高品質な燃料ガスを得ることができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明に係る実施例を詳細に説明する。

【0030】（実施例1）

〔合金コロイド1の調製〕イオン交換水とエタノール混合液（水：エタノール＝8：2（重量比））1リットルを沸騰させ、塩化白金酸と塩化ルテニウムを上記溶液に添加し、2mmol/LのPt及び2mmol/LのRuを含有する溶液を得た。本溶液を沸騰させながら、100℃付近で還流させながら、かつ攪拌させながら上記金属の還元を行った。溶液を赤色から黒色に変色させ、のべ1時間にて加熱攪拌を止め、室温まで急冷却した。このPtとRuのコロイド溶液をイオン交換樹脂に通し、陽イオンおよび陰イオンを吸着除去し、得られた水溶液をPt・Ru合金コロイド溶液1とした。

【0031】〔結晶性シリケート1担体の調製〕水ガラス1号（ SiO_2 ：30%）5616gを水5429gに溶解し、この溶液を溶液Aとした。一方、水4175gに硫酸アルミニウム718.9g、塩化第二鉄110g、酢酸カルシウム47.2g、塩化ナトリウム262g、濃塩酸2020gを溶解し、この溶液を溶液Bとした。溶液Aと溶液Bを一定割合で供給し、沈殿を生成させ、十分攪拌してPHが8のスラリーを得た。このスラリーを20リットルのオートクレーブに仕込み、さらにテトラプロピルアンモニウムブロマイドを500g添加し、160℃にて72時間水熱合成し、合成後水洗し乾燥した後、さらに500℃、3時間焼成することにより、脱水された状態において下表1に示す組成を有す

る結晶性シリケート1を得た。

【0032】得られた結晶性シリケート1についてCu K α 線を用いる粉末X線回折測定を行い、最強線から第15位までのピークの格子面間隔(d値)及び相対強度を下記表2に示す。

【0033】表2から明らかなように、結晶性シリケート1は、Cu K α 線を用いる粉末X線回折において格子面間隔3.65 \pm 0.1Å、3.75 \pm 0.1Å、3.85 \pm 0.1Å、10.0 \pm 0.3Å及び11.2 \pm 0.3Åに最強ピークから第5位までのピークを示し、格子面間隔3.0 \pm 0.1Å、3.3 \pm 0.1Å、4.25 \pm 0.1Å、5.6 \pm 0.2Å、6.0 \pm 0.2Å及び6.4 \pm 0.2Åに第6位～第11位までのピークを示し、かつ3.05 \pm 0.1Å、4.6 \pm 0.1Å、5.7 \pm 0.2Å及び6.7 \pm 0.2Åに第12位～第15位までのピークを示した。

【0034】前記結晶性シリケート1を40℃で、4NのNH₄Cl水溶液に浸漬し、3時間攪拌してNH₄イオン交換を実施した。イオン交換後洗浄して100℃、24時間乾燥させた後、400℃、3時間焼成することによりH型の結晶性シリケート1を得た。

【0035】前記H型の結晶性シリケート1からなる担体に合金コロイド溶液1を滴下し、加熱蒸発乾固させる含浸法によって、前記担体にPt・Ruの合金を担持させ、粉末触媒を得た。前記担体に対するPtの重量比は1%で、Ruの重量比は0.5%であった。また、Pt・Ru合金におけるPtとRuの原子比(Pt:Ru)は50:50であった。

【0036】{ハニカム触媒1の調製}上記粉末触媒1の100部に対してシリカゾルバインダー(SiO₂ 20%含有)50部とイオン交換水とを添加して固形分濃度20%のスラリーを調製した後、400セル/inch²のコーゼライトハニカム基材に、得られたスラリーをハニカム基材表面積あたりの固形分量が60g/m²となるようにコートし、ハニカム触媒1を調製した。

【0037】(実施例2)合金コロイド1の調製において、塩化ルテニウムの代わりに塩化ロジウム、塩化パラジウム、塩化イリジウム、塩化クロム、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化銅、塩化鉄または塩化スズを添加すること以外は前述した実施例1で説明したのと同様にしてPtと α_1 (α_1 は、Rh、Pd、Ir、Cr、Co、Ni、Cu、FeまたはSnである)の原子比(Pt: α_1)が50:50である合金コロイド溶液2～10を得た。また、合金コロイドの調製において、塩化白金酸

の代わりに塩化ロジウム、塩化パラジウム、塩化イリジウム、塩化クロム、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化銅、塩化鉄または塩化スズを添加すること以外は前述した実施例1で説明したのと同様にしてRuと α_2 (α_2 は、Rh、Pd、Ir、Cr、Co、Ni、Cu、FeまたはSnである)の原子比(Ru: α_2)が50:50である合金コロイド溶液11～19を得た。

【0038】上記合金コロイド溶液2～19を用いること以外は前述した実施例1と同様にして粉末触媒2～19を調製した。各粉末触媒2～10において、前記担体に対するPtの重量比は1%であり、またPt・ α_1 合金におけるPtと α_1 の原子比(Pt: α_1)は50:50であった。一方、各粉末触媒11～19において、前記担体に対するRuの重量比は1%であり、またRu・ α_2 合金におけるRuと α_2 の原子比(Ru: α_2)は50:50であった。

【0039】次いで、上記粉末触媒2～19を用いること以外は前述した実施例1と同様にしてハニカム触媒2～19を得た。

【0040】さらに、結晶性シリケート1の代わりにY型ゼオライト(H型)、モルデナイト(H型)、A型ゼオライト、 γ 型アルミナまたはアナターゼ型チタニアを担体として用いること以外は前述した実施例1と同様にして粉末触媒20～24を得た。各粉末触媒20～24において、前記担体に対するPtの重量比は1%で、またPt・Ru合金におけるPtとRuの原子比(Pt:Ru)は50:50であった。

【0041】次いで、粉末触媒20～24を用いること以外は前述した実施例1と同様にしてハニカム触媒20～24を得た。

【0042】(比較触媒1, 2)結晶性シリケート1からなる担体に塩化白金酸水溶液または塩化ルテニウム水溶液を含浸法によって担体あたり各々1%担持させ、乾燥後、500℃で焼成することにより比較粉末触媒1、2を得た。次いで、比較粉末触媒1～2を用いること以外は前述した実施例1と同様にして比較ハニカム触媒1～2を得た。

【0043】得られたハニカム触媒1～24及び比較ハニカム触媒1～2の担体組成と活性種組成を下記表1に示す。なお、表1に示すハニカム触媒1～19の担体の組成は、脱水状態(結晶水を省いた状態)のものである。

【0044】

【表1】

表1 ハニカム触媒のリスト

ハニカム 番号	粉末 触媒 番号	活性種の組成	担体組成
1	1	Pt・Ru (Pt1%, Ru)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
2	2	Pt・Rh (Pt1%, Rh)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
3	3	Pt・Pd (Pt1%, Pd)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
4	4	Pt・Ir (Pt1%, Ir)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
5	5	Pt・Cr (Pt1%, Cr)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
6	6	Pt・Co (Pt1%, Co)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
7	7	Pt・Ni (Pt1%, Ni)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
8	8	Pt・Cu (Pt1%, Cu)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
9	9	Pt・Fe (Pt1%, Fe)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
10	10	Pt・Sn (Pt1%, Sn)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
11	11	Ru・Rh (Ru1%, Rh)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
12	12	Ru・Pd (Ru1%, Pd)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
13	13	Ru・Ir (Ru1%, Ir)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
14	14	Ru・Cr (Ru1%, Cr)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
15	15	Ru・Co (Ru1%, Co)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
16	16	Ru・Ni (Ru1%, Ni)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
17	17	Ru・Cu (Ru1%, Cu)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
18	18	Ru・Fe (Ru1%, Fe)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
19	19	Ru・Sn (Ru1%, Sn)	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
20	20	Pt・Ru (Pt1%, Ru)	Y型ゼオライト(H型)
21	21	Pt・Ru (Pt1%, Ru)	モルデナイト(H型)
22	22	Pt・Ru (Pt1%, Ru)	A型ゼオライト
23	23	Pt・Ru (Pt1%, Ru)	γ型アルミナ
24	24	Pt・Ru (Pt1%, Ru)	アナターゼ型チタニア
比較 1	比較 1	Pt1%のみ	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂
比較 2	比較 2	Ru1%のみ	H ₂ O[0.25Fe ₂ O ₃ ・0.8Al ₂ O ₃ ・0.2CaO]27SiO ₂

【0045】

【表2】

格子面間隔(d値)	相対強度
11. 2±0. 3	VS
10. 0±0. 3	VS
6. 7±0. 2	W
6. 4±0. 2	M
6. 0±0. 2	M
5. 7±0. 2	W
5. 6±0. 2	M
4. 6±0. 1	W
4. 25±0. 1	M
3. 85±0. 1	VS
3. 75±0. 1	S
3. 65±0. 1	S
3. 3±0. 1	M
3. 05±0. 1	W
3. 0±0. 1	M

VS:非常に強い

S:強い

M:中級

W:弱い

X線源: CuKα

【0046】ハニカム触媒1～24及び比較ハニカム触媒1、2についてCOの選択酸化試験を行った。試験条件を説明する。処理ガスの組成は、CO 0.3%、CO₂ 16%、H₂O 23%、O₂ 0.5%、H₂ バランスであった。なお、処理ガス中のO₂モル量は、COモル量の3.3倍に相当する。反応管に充填した触媒量は10ccにした。GHSVは12000h⁻¹（ガス量1

20NL/h）で、反応管入口の触媒温度は、110℃、160℃または230℃に設定した。試験中、反応管出口から排出されたガスのCO濃度をND-IR方式のCO系によって連続モニターし、安定となったCO濃度を計測し、その結果を下記表3に示す。

【0047】

【表3】

表3 CO除去試験結果

ハニカム 触媒番号	粉末触媒 番号 (活性種)	入口温度110℃	入口温度160℃	入口温度230℃
		出口CO濃度 (ppm)	出口CO濃度 (ppm)	出口CO濃度 (ppm)
1	1 (Pt・Ru)	15	28	65
2	2 (Pt・Rh)	12	27	69
3	3 (Pt・Pd)	23	32	73
4	4 (Pt・Ir)	12	32	65
5	5 (Pt・Cr)	16	28	74
6	6 (Pt・Co)	17	27	74
7	7 (Pt・Ni)	16	28	72
8	8 (Pt・Cu)	13	29	83
9	9 (Pt・Fe)	19	32	92
10	10 (Pt・Sn)	20	31	84
11	11 (Ru・Rh)	88	43	21
12	12 (Ru・Pd)	90	38	15
13	13 (Ru・Ir)	78	42	15
14	14 (Ru・Cr)	69	32	14
15	15 (Ru・Co)	72	48	23
16	16 (Pd・Ni)	77	46	20
17	17 (Rh・Cu)	95	42	19
18	18 (Ru・Fe)	94	47	23
19	19 (Ru・Sn)	86	54	17
20	20 (Pt・Ru)	19	35	45
21	21 (Pt・Ru)	10	29	44
22	22 (Pt・Ru)	14	28	51
23	23 (Pt・Ru)	13	34	52
24	24 (Pt・Ru)	17	41	61
比較1	比較1 (Pt)	23	85	340
比較2	比較2 (Ru)	460	100	23

【0048】表3から明らかなように、活性種としてPt系合金か、Ru系合金を含むハニカム触媒1～24は、反応管入口の触媒温度が110～230℃という広範囲の温度域において処理ガスのCO濃度を低くできることがわかる。これに対し、活性種がPtのみである比較触媒1は、反応管入口の触媒温度を230℃にするとCO除去率が低下することがわかる。また、活性種がRuのみである比較触媒2は、反応管入口の触媒温度を110℃にするとCO除去率が低下することがわかる。

【0049】なお、前述した実施例では、構成元素が2種類のPt系合金並びにRu系合金を使用する例を説明したが、各合金の構成元素を3種類以上にしても前述し

た実施例と同様な効果を得ることができる。

【0050】また、前述した実施例では、触媒の形態をハニカム構造にした例を説明したが、触媒の使用形態は特に限定されず、タブレット型、ラーシヒリング型等に行うことができる。

【0051】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、広範囲な温度域において高い一酸化炭素選択酸化性を示す一酸化炭素選択酸化触媒を提供することができる。また、本発明によれば、広範囲な温度域で高い一酸化炭素除去率が得られる一酸化炭素の選択除去方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C O 1 B	3/32	H O 1 M	8/06 R
H O 1 M	8/06		8/10
	8/10	B O 1 J	23/56 M

F ターム(参考) 4G040 EA02 EB31

4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
 BA04A BA04B BA07A BA07B
 BA13B BB02A BB02B BC09A
 BC10A BC12A BC13A BC22A
 BC22B BC26A BC31A BC31B
 BC38A BC39A BC40A BC41A
 BC42A BC43A BC44A BC50A
 BC54A BC55A BC58A BC58B
 BC65A BC66A BC66B BC67A
 BC67B BC68A BC68B BC70A
 BC70B BC71A BC71B BC72A
 BC72B BC74A BC75A BC75B
 BD02C BD05C CC32 CC40
 EA19 EB12Y EC22X FA06
 FB15 FB23 ZA02A ZA02B
 ZA04A ZA04B ZA06A ZA06B
 ZA11A ZA11B ZA36A ZA37A
 ZA37B ZA38A ZC02 ZC04
 ZF02B ZF05A ZF05B

5H026 AA06

5H027 AA06 BA01 BA16